

Бранцева Татьяна Владимировна

**Адгезионное взаимодействие в системе
модифицированная эпоксидная смола/волокно при
различных режимах нагружения**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель -	Доктор химических наук, Кербер М.Л.
Научный консультант -	Доктор физико-математических наук, Горбаткина Ю.А.
Официальные оппоненты -	Доктор химических наук Гроздов А.Г. Доктор физико-математических наук, Баженов С.Л.
Ведущая организация -	ОАО "Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения" (ЦНИИСМ)

Защита диссертации состоится "11" сентября 200⁰ г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом университете им.Д.И.Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РХТУ.

Автореферат разослан "12" декабря 200⁰ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Л.Ф. Клабукова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) все шире используются в различных областях техники. Свойства композитов и их сохранение при эксплуатации в немалой степени определяются адгезионным взаимодействием волокна и матрицы. Прочность сцепления между ними определяет эффективность передачи напряжений через границу раздела *фаз, обеспечивает возможность их совместной работы при нагружении.

В настоящее время во всем мире активно исследуется поведение реактопластов, модифицированных термопластами, поскольку эти системы, как правило, обладают одновременно высокими прочностью и сопротивляемостью ударным воздействиям. При этом, в отличие от смесей реактопластов с эластомерами (каучуками), модификация термореактивных матриц термопластами не приводит к уменьшению модуля Юнга, теплостойкости и химической и окислительной стойкости реактопластов. Полученные смесевые композиции можно использовать в качестве матриц для пластиков, армированных непрерывными волокнами. В связи с этим изучение свойств композитов и адгезионных соединений на основе системы реактопласт-термопласт - одна из актуальных проблем современного материаловедения.

Целью настоящей диссертации было наиболее полно охарактеризовать свойства смесей эпоксидиановая смола ЭД-20- полисульфон (ПСФ), уделяя при этом особое внимание изучению адгезионного взаимодействия в системе ЭД-20-ПСФ/волокно, выяснение причин наблюдаемого поведения, оценки пригодности эпоксиполисульфоновых матриц для получения армированных пластиков методом намотки и сравнение закономерностей изменения прочности неармированных смесевых матриц, адгезионных соединений и композитов на их основе.

Научная новизна. В работе впервые изучено влияние термопластичного модификатора (ПСФ) на адгезию в системе эпоксидная смола/полисульфон при квазистатическом, ударном и циклическом нагружении. Разработаны прибор и методика определения адгезионной прочности в системе полимер/волокно при ударном нагружении. Выявлены особенности влияния скорости нагружения на прочность сцепления в системе полимер/волокно.

Для изучения влияния модификатора на адгезию эпоксидной матрицы к волокнам при циклическом нагружении впервые использована новая неразрушающая методика, разработанная в Институте полимерных исследований г.Дрезден.

Установлен состав эпоксиполисульфоновой матрицы, обеспечивающий оптимальные адгезию на границе раздела с волокнами при различных режимах нагружения и одновременно хорошие технологические свойства, позволяющие производство композитов методом намотки.

Исследование морфологии эпоксидной матрицы, модифицированной полисульфоном (в том числе и на границе раздела с волокнами), а также

термических и механических свойств смесевых матриц, позволили предложить механизм, объясняющий изменение адгезионной прочности.

Впервые сопоставлено влияние модификатора на прочность эпоксидной матрицы в отсутствие границы раздела (для неармированного полимера), при ее появлении (адгезионные системы полимер/волокно, т.е. элементарная ячейка армированного пластика) и развитии (композиты, армированные непрерывными волокнами). Такое сравнение впервые проведено не только для однократного ударного нагружения, но и для многократного (циклического). В последнем случае модификация эпоксидной матрицы полисульфоном приводит к уменьшению повреждений как на границе раздела, так и в композите почти в два раза.

Практическая ценность работы. Результаты, представленные в диссертации, продемонстрировали преимущества модифицирования эпоксидных смол полисульфоном при рассмотрении адгезионной прочности системы смесевая матрица/волокно. Показано, что для достижения максимальной адгезионной прочности рекомендуется вводить в эпоксидную смолу 10%мас. полисульфона как при квазистатическом, так и при ударном и циклическом нагружении. Установлено также, что повышение скорости нагружения приводит к увеличению прочности сцепления. При этом максимальный эффект (улучшение адгезии модифицированной эпоксидной смолы к волокнам) наблюдался при циклическом нагружении.

В работе также показано, что небольшие добавки модификатора (до 10% мас.) не приводили к значительным изменениям вязкости и кинетики смачивания волокон связующим. Это позволит изготавливать ПКМ с модифицированной матрицей на стандартном оборудовании, используемом при производстве ПКМ на эпоксидном связующем (например, намоткой).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на 14 конференциях, а именно: на Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 1997г.); на "IX International Conference on Mechanics of Composite Materials" (Riga, Latvia, 1998) и "X International Conference on Mechanics of Composite Materials" (Riga, Latvia, 2000); на XV научно-технической конференции "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов" (г. Обнинск, 1998 г.); на "12th International Conference on Composite Materials" (Paris, France, 1999); на "2nd ESIS TC4 Conference on Polymers and Composites, Fracture of Polymers, Composites and Adhesives" (Les Diablerets, Switzerland, 1999); на пятой научной конференции Института химической физики РАН "Полимеры и композиционные материалы" (Москва, 1999 г.); на XX симпозиуме по реологии (Карачарово, 2000); на 15-й конференции "Успехи в химии и химической технологии", (Москва, 2001); на 8-й международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002" (Москва-Черноголовка, 2002); на "10th European Conference on Composite Materials" (Brugge, Belgium, 2002); на ежегодных научных

конференциях Отделения полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН (г. Звенигород, 2001, 2003 г.); на "Conference on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials" (Balatonfüred, Hungary).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 статей и 11 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, включает 72 рисунка и 7 таблиц. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы из 136 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных. На основании анализа результатов, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях, сделаны выводы о необходимости изучения адгезии в системе смесевая матрица/волокно (в частности - для эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном) при различных режимах нагружения.

Во второй главе приведены сведения об исследуемых материалах, методах изготовления образцов и о методиках проведения экспериментов.

В работе использованы следующие связующие: эпоксидиановая смола ЭД-20, полисульфон ПСК-1 и их смеси с массовым содержанием полисульфона 5%, 10%, 15% и 20%. Оба компонента обладают высокими механическими свойствами, производятся в промышленном масштабе и, в соответствии с литературными данными, позволяют получить композиты методом намотки.

Для получения модельных адгезионных соединений полимер/волокно использовали три типа волокон: стальное (диаметр 150 мкм), полиамидное (диаметр 200 мкм) и стеклянное (диаметр 15-30 мкм). Для выявления общности наблюдаемых закономерностей в качестве модификаторов эпоксидной смолы использовали (в квазистатических условиях) такие термостойкие линейные термопласты как полиэфиримид (ПЭИ) и полиарилэнэфиркетон (ПАЭК). Композиции ЭД-20-ПСК и ЭД-20-ПЭИ отверждали триэтаноламинотитанатом при 180 °C в течение 6ч, а ЭД-20-ПАЭК - 4,4' диаминодифенилсульфоном при 170 °C в течение 4 часов.

Сдвиговую адгезионную прочность t определяли как отношение усилия, необходимого для выдергивания волокна из слоя полимера, к площади адгезионного соединения (метод "pull-out") при квазистатическом и ударном нагружении. Скорость нагружения в квазистатических условиях составляла 10^{-2} и 1 Н/с для стальных и полиамидных волокон и $\sim 10^{-1}$ Н/с для стеклянных волокон, при ударном нагружении — 10^3 и 10^4 Н/с.

Измерения при циклическом нагружении проводили по новой, неразрушающей методике на приборе, сконструированном и собранном ранее в Институте полимерных исследований г.Дрезден. Поведение границы раздела

полимер/волокно и межфазной области характеризовали двумя переменными: углом сдвига фаз между прикладываемой к полимеру деформацией и силой, передаваемой полимером на волокно, а также величиной амплитуды этой силы.

Поверхностное натяжение смесей и их реологические характеристики (вязкость, энергию активации вязкого течения, комплексную вязкость) определяли для смесевых композиций без отвердителя. Для изучения процессов структурообразования, происходящих при расслоении смесевых композиций, проводили измерения оптической плотности отверждающихся смесевых матриц ЭД-20-ПСФ. Сколы смесевых матриц, их адгезионных соединений с высокоэнергетической поверхностью (стеклом) а также волокна, выдернутые из матрицы, использовали для получения электронных фотографий, характеризующих структуру матрицы в объеме и на границе раздела с волокнами.

Для определения прочности на растяжение и модуля Юнга, а также получения динамических спектров (определения тангенса угла механических потерь и температур стеклования) использовали пластины эпоксиполисульфоновых матриц размером 2x10x200 мм. Для определения коэффициента линейного термического расширения использовали образцы размером 5x5x2 мм

Третья глава посвящена изучению адгезии в системе ЭД-20-ПСФ/волокно при различных скоростях и режимах нагружения.

Квазистатическое нагружение. Введение полисульфона в эпоксидиановую смолу приводит к появлению максимума на зависимости адгезионной прочности от содержания модификатора, при этом максимальная прочность сцепления наблюдается для системы ЭД-20-10%ПСФ/волокно (см. рис. 1) независимо от природы и диаметра использованных волокон и скорости нагружения (10^{-3} - 1 Н/с).

Оказалось также, что увеличение прочности сцепления в максимуме для образцов с одинаковой геометрией ($l/d \sim 6-8$) для всех трех типов волокон очень близки: 22% для стальных и стеклянных и 25% для полиамидных волокон. То, что смена химической природы и диаметра волокон не влияет на зависимость прочности границы раздела от концентрации ПСФ и величину ее прироста, служит свидетельством в пользу решающей роли матрицы в происходящих изменениях. Предполагается, что, в соответствии с литературными данными, увеличение адгезионной прочности связано с образующейся вблизи границы раздела структурой. Уменьшение адгезионной прочности связано с меньшими значениями прочности сцепления в системе ПСФ/волокно, чем в системе ЭД-20/волокно.

Аналогичное возрастание адгезионной прочности происходит и при введении в эпоксидную смолу других термопластичных модификаторов - ПЭИ и ПАЭК (табл. 1). При введении обоих модификаторов возрастание адгезионной прочности начинается только с 15% содержания термопласта.

Высокие вязкости таких смесевых композиций не позволяют, однако, получать армированные пластики на их основе по методу намотки.

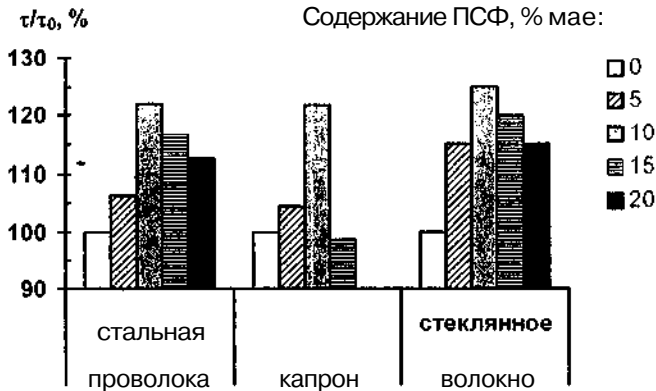


Рис. 1 Адгезионная прочность системы ЭД-20-ПСФ/волокно в относительных единицах. Отвердитель - ТЭАТ. $1/d \sim 6-8$.

τ_0 - адгезионная прочность системы ЭД-20/волокно.

Таблица 1

Адгезионная прочность системы ЭД-20-термопласт/стальная проволока

Концентрация термопластов, % мае.	Адгезионная прочность, МПа			
	$S=0,55 \text{ мм}^2$		$S=0,95 \text{ мм}^2$	
	ПЭИ	ПАЭК	ПЭИ	ПАЭК
0	48 (100%)	43 (100%)	33 (100%)	27 (100%)
5	44 (92%)	48 (112%)	32 (97%)	37 (137%)
10	44 (92%)	41 (95%)	34 (103%)	26 (96%)
15	54 (112%)	54 (126%)	44 (130%)	40 (148%)
100	28	-	24	-

Ударное погружение. Проведение измерений при ударном нагружении было обусловлено тем, что влияние скорости нагружения на поведение материалов, и особенно адгезионных систем полимер/волокно, подробно не изучено и предсказать их поведение при повышении скорости нагружения невозможно. При этом цель введения модификатора в ЭД-20 - это повышение механических характеристик именно при ударном нагружении.

Таким образом, для определения прочности сцепления в системе полимер/волокно был разработан специальный адгезиометр и отработана методика измерений.

Было показано, что увеличение скорости нагружения в 1000 раз приводит к росту абсолютных значений прочности сцепления в системе ЭД-20-ПСФ/волокно (рис. 2). При этом вид зависимостей τ - S и прирост адгезионной прочности эпоксидной смолы при введении модификатора остаются практически такими же, как и в квазистатических условиях. Это еще раз

подтверждает тот факт, что именно матрица, а не волокно, отвечает за происходящие изменения прочности сцепления.

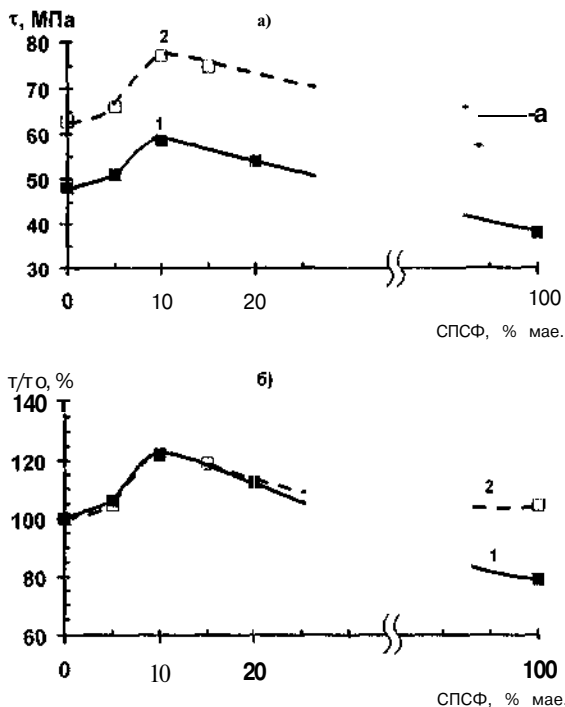


Рис.2 Зависимость прочности сцепления в системе ЭД-20-ПСФ/стальная проволока от содержания модификатора в абсолютных (а) и относительных (б) единицах. Площадь адгезионного соединения $S=0,55 \text{ мм}^2$ (l/d~6-8). Скорость нагружения 1 - 1 Н/с, 2 - $\sim 10^4$ Н/с.

В работе получены также зависимости адгезионной прочности исследованных систем от скорости нагружения (рис. 3). Как следует из рисунка, прочность сцепления мало зависит от скорости нагружения в квазистатических условиях, а при ударном нагружении τ изменяется (возрастает) гораздо существеннее. Аналогичные зависимости описаны в литературе при изучении разрушения адгезионных соединений других эпоксидных смол со стеклянными волокнами при растяжении.

Циклическое погружение. При проведении циклических измерений была использована новая, неразрушающая методика, позволяющая оценить не только степень повреждения границы раздела, но и кинетику накопления повреждений в межфазной области полимер/волокно.

Зависимости угла сдвига фаз δ от амплитуды деформаций, характеризующие кинетику накопления повреждений при нагружении

исследованных систем, приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, наиболее чувствительной к повреждениям оказывается граница раздела немодифицированная матрица/волокно: для нее рост δ начинается при наименьших ϵ .

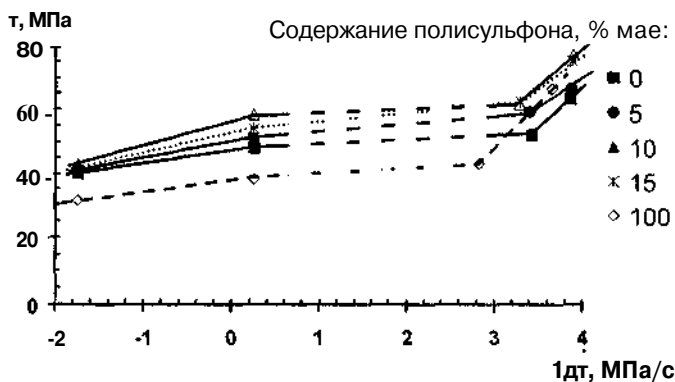


Рис. 3 Зависимость адгезионной прочности системы ЭД-20-ПСФ/стальная проволока от скорости нагружения. Отвердитель - ТЭАТ. //d-6-8.

Следует отметить невысокие для всех исследованных систем углы сдвига фаз и то, что для матрицы с 10% ПСФ значения δ в два раза ниже, чем у всех остальных. Предполагалось, что чем меньше фазовые углы, тем меньше диссипация энергии на границе раздела и тем меньше повреждения возникали на границе раздела при прочих равных условиях. Это значит, что замедляется скорость процессов предразрушения.

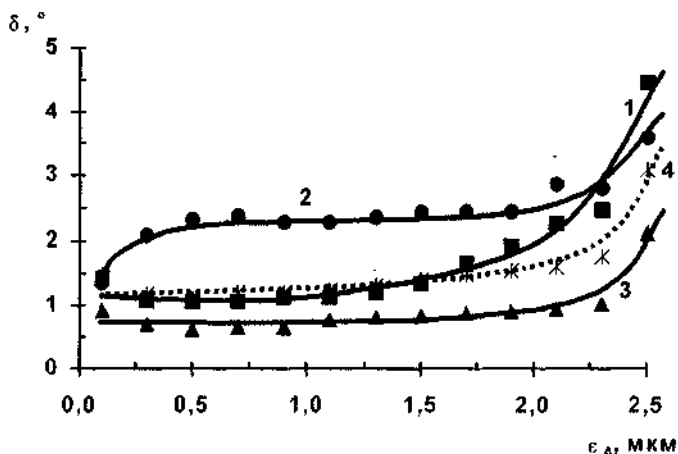
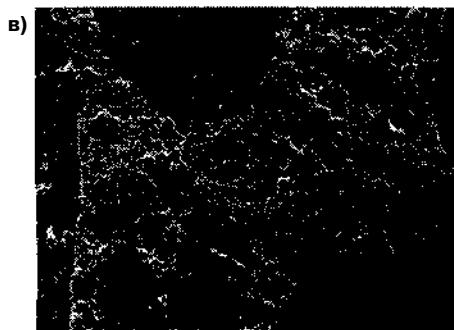
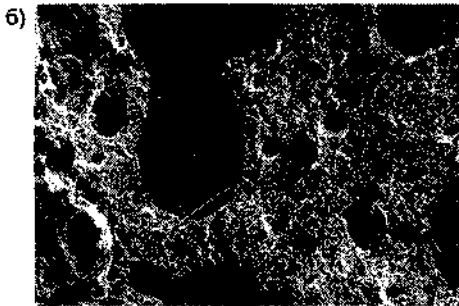


Рис. 4 Зависимость угла сдвига фаз от амплитуды деформации для систем ЭД-20-ПСФ/волокно. Содержание ПСФ: 1 - $C_{ПСФ}=0\%$; 2 - $C_{ПСФ}=5\%$; 3 - $C_{ПСФ}=10\%$; 4 - $C_{ПСФ}=15\%$.

В четвертой главе представлены результаты проведенных реологических исследований. Анализ зависимостей сдвиговых модулей потерь G'' отверженных матриц от содержания ПСФ позволяет говорить о том, что добавление к ЭД-20 уже 10-15% модификатора может приводить к изменению структуры конечного (отвержденного) материала: максимальный прирост G''



наблюдался при введении 10-15% термопласта. Именно для этих двух систем (с 10 и 15% ПСФ) вязкость начинала зависеть от частоты, в отличие от смесевой композиции с 5% модификатора. Поверхностное натяжение эпоксиполисульфоновых смесей с 10 и 15% ПСФ было таким же, как и для эпоксидной смолы, а для системы ЭД-20-5% ПСФ - минимальным. Однако кинетика смачивания стеклянных волокон смесевыми композициями при температурах более 150 °С мало зависела от содержания модификатора (при $C_{\text{ПСФ}} \leq 15\%$).

В пятой главе представлены результаты, полученные при исследовании структуры и механических свойств эпоксиполисульфоновых матриц.

Оказалось, что система ЭД-20-ПСФ, полностью совместимая в интервале температур 20-300 °С, при отверждении расслаивается. Типичные микрофотографии, иллюстрирующие структурно-морфологическую организацию эпоксиполисульфоновой матрицы, представлены на рис. 6.

Композиция с 5% ПСФ характеризуется структурой типа матрица (ЭД-20) - включения (ПСФ), размер которых составляет $\approx 1-2$ мкм. Композиции, содержащие 10-15% ПСФ находятся в области обращения фаз, при этом более темная обогатена ЭД-20, тогда как более светлая - полисульфоном. Исследование поверх-

Рис.6 Морфология поперечного скола смесевых матриц ЭД-20-ПСФ. Содержание ПСФ: а – $C_{\text{ПСФ}}=5\%$; б – $C_{\text{ПСФ}}=10\%$; в – $C_{\text{ПСФ}}=15\%$.

II

ности волокон, выдернутых из слоя матрицы, показывает, что соединения эпоксиполисульфоновая матрица/волокно разрушаются не только по границе раздела, но и по приграничным слоям. При исследовании морфологии систем ЭД-20-ПСФ в объеме и на границе с волокнами оказалось, что структура в межфазной области смесевая матрица/волокно похожа на структуру смесей в объеме, хотя и несколько обогащена эпоксидной смолой (рис. 7). Анализ всей совокупности полученных данных позволяет предположить, что для исследованных матриц улучшение механических свойств в матрице и на границе раздела с волокнами происходит за счет механизмов изменения пути движения трещины и возникновения пластических деформаций в вершине образующейся трещины подобно тому, как это описано в литературе.

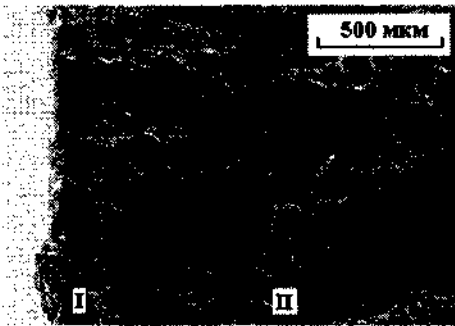


Рис. 7 Структурная организация системы ЭД-20-15%ПСФ вблизи высокоэнергетической поверхности (I) и в объеме (II).

При рассмотрении термических и механических свойств системы ЭД-20-ПСФ оказалось, что введение ПСФ не приводит к существенному изменению температуры стеклования эпоксидиановой смолы T_g , термического коэффициента линейного расширения смесевой матрицы α и ее модуля упругости при растяжении E (табл. 2). Таким образом, остаточные напряжения, действующие на границе раздела полимер/волокно, не должны существенно меняться при изменении состава смесевой матрицы. Соответственно, их изменение не может заметно сказываться на измеренных значениях адгезионной прочности и определять появление максимума на кривой τ - $\sigma_{\text{ПСФ}}$.

При рассмотрении механических характеристик смесевых матриц ЭД-20-ПСФ в соответствии с данными, полученными в Институте химической физики им.Н.Н.Семенова РАН (ИХФ РАН) было обнаружено, что их прочность практически не изменяется при квазистатическом нагружении, а при ударном-возрастает. Кроме того, энергия разрушения системы ЭД-20-ПСФ увеличивается с ростом содержания модификатора как при квазистатическом, так и при ударном нагружении.

В шестой главе рассматривали влияние границы раздела на эффект, возникающий при модификации эпоксидной смолы полисульфоном (увеличение прочностных и энергетических параметров), и возможность применения матрицы ЭД-20-10% ПСФ для производства композитов. Для этого

использовали данные, полученных в ИХФ РАН (образцы композитов получали намоткой на оправки).

Таблица 2

Механические и термические свойства смесевых матриц ЭД-20-ПСФ

Содержание ПСФ, % мас.	T _с эпоксидной фазы, °C	T _с полисуль- фоновой фазы, °C	$\alpha \times 10^6$, град ⁻¹ T=135-175°C	Плотность, г/см ³	E, ГПа
0	134	—	176	1,22	3,03
5	137	197	168	1,19	2,65
10	138	195	180	1,17	3,20
15	138	194	168	1,15	2,86
100	—	202	55	1,21	2,80

Температуры стеклования определены с помощью ДМА.

Оказалось, что введение полисульфона приводит не только к увеличению некоторых механических характеристик неармированных эпоксидных матриц и границы раздела эпоксиполисульфоновая матрица/волокно, но и к небольшому повышению прочности (10%) и несколько большему возрастанию ударостойкости (энергии инициации трещины) - 30% - стеклопластиков на основе таких матриц. На рис. 8 показано, как меняется эффект модификации при переходе от неармированных матриц к модельным адгезионным системам, а затем и к композитам. Как видно из рис. 8, величина полученного эффекта уменьшается в ряду полимерная матрица → модельная адгезионная система → армированный пластик. Прежде всего это можно связать с тем, что внедрение в полимер армирующей компоненты, то есть развитие границы раздела, приводит к уменьшению зоны пластического течения в вершине развивающейся трещины. В результате, эффект повышения прочности и вязкости разрушения матрицы сильно уменьшается по мере появления (в системе полимер/волокно) и развития (в композитах) границы раздела.

При этом четко прослеживается взаимосвязь матрица → модельная адгезионная система → армированный пластик. Все концентрационные зависимости свойств материала неаддитивные. Введение полисульфона максимально повышает прочность эпоксидной смолы при 10% концентрации модификатора, адгезионная прочность систем отвержденная смесь/волокно максимальна при той же концентрации ПСФ (рис. 2), и ударостойкость армированного пластика на основе 10% смесевой матрицы больше, чем на основе немодифицированной ЭД-20.

Согласно данным ИХФ РАН, количество ударов, которое выдерживает композит на основе эпоксиполисульфоновой матрицы с 10% ПСФ, приближается к количеству ударов, выдерживаемых полисульфоновым стеклопластиком (при многократном ударном нагружении). При этом уменьшение прочности композитов на основе эпоксидной смолы происходит

гораздо быстрее, чем для композитов на основе смесевой матрицы (табл. 3). Меньше всего многократное ударное нагружение при этом воздействует на полисульфон - наиболее пластичный материал. Такое поведение композитов со смесевыми матрицами может быть связано с большей пластичностью смесей по сравнению с ЭД-20, которая и должна наилучшим образом проявляться при циклическом нагружении.

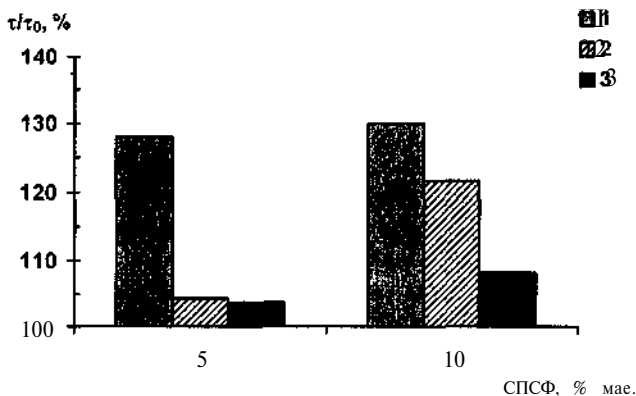


Рис. 8 Влияние полисульфона на прочность смесевых матриц ЭД-20-ПСФ (1), адгезионных систем (2) и стеклопластиков (3) на их основе. Ударное нагружение. То - прочность эпоксидных матриц, систем ЭД-20/волокно и эпоксидных стеклопластиков.

Таблица 3

Поведение стеклопластиков со смесевыми матрицами ЭД-20-ПСФ при многократном нагружении. Энергия одного удара 5,5 Дж.

Смесевая матрица	Количество ударов, которое выдерживает композит	Количество ударов, после которого прочность композита уменьшается на 20%
ЭД-20	3	2
ЭД-20-5%ПСФ	5	3-4
ЭД-20-10%ПСФ-	7	5
ПСФ	9	7-8

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование адгезии смесей эпоксидиановая смола-полисульфон к волокнам. При этом изучены адгезионная прочность при квазистатическом, ударном и циклическом нагружении, характеристики смесевых композиций, которые представляются существенными при образовании модельных адгезионных соединений (вязкость системы без отвердителя и при отверждении, поверхностное натяжение матрицы на границе с волокнами, структура приповерхностных слоев), а также и физико-механические свойства полимеров в блоке (прочность и энергия разрушения,

модуль Юнга, температура стеклования, линейный коэффициент термического расширения и структура смесевых матриц).

2. Исследование адгезионного взаимодействия в системе ЭД-20-ПСФ/волокно при квазистатическом нагружении (скорость нагружения $10^{-3} - 1$ Н/с) показало, что прочность сцепления матрицы с волокнами при увеличении количества полисульфона изменяется по кривой с максимумом. Изменение диаметра и природы волокна характера кривой не меняет. Максимальной прочностью сцепления со стеклянными ($d=15-30$ мкм), стальными ($d=150$ мкм) и полиамидными ($d=200$ мкм) волокнами обладает матрица, содержащая 10% мае. ПСФ. Для нее прочность границы раздела в соединениях с любым из перечисленных волокон возрастает на 22-25%.

3. При ударном нагружении (скорость нагружения $10^3 - 10^4$ Н/с) характер концентрационной кривой адгезионной прочности сохраняется. Максимум по прежнему наблюдается для матрицы, модифицированной 10% ПСФ. При этом прирост прочности сцепления составляет 18-22%.

4. Изучение адгезии смесевых матриц ЭД-20-ПСФ к волокнам при циклическом нагружении показало, что минимальный угол сдвига фаз между прикладываемой деформацией и возникающей в результате силой (т.е. минимальные повреждения на границе раздела) наблюдаются для матрицы, также содержащей, 10% термопласта. При циклическом нагружении эффект от модификации эпоксидной смолы полисульфоном значительно больше, чем при квазистатическом и ударном нагружении.

5. Изучение поведения смесевых композиций ЭД-20-ПСФ в процессе формирования адгезионного соединения, термических и механических свойств отвержденных матриц, а также их структуры в блоке и на границе раздела показало, что однофазные смесевые композиции ЭД-20-ПСФ расслаиваются при отверждении, а разрушение адгезионных соединений с волокнами может происходить по смешанному (адгезионно-когезионному) механизму. При этом механизмы упрочнения на границе раздела могут быть такими же, как и в объеме полимера. При концентрациях модификатора $\geq 10\%$ мае. увеличение адгезионной прочности может происходить за счет появления значительных по величине пластических деформаций в вершине развивающейся трещины.

6. Анализ механических свойств неармированных смесевых матриц, их адгезионного взаимодействия с волокнами и свойств композитов на основе этих систем позволяет рекомендовать композицию ЭД-20+ТЭАТ-10% ПСФ в качестве матриц при производстве армированных пластиков конструкционного назначения методом намотки.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Бранцева Т.В., Антонов А.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Рыбин А.А. "Динамическая адгезионная прочность систем полимер-волокно" // Механика композитных материалов. - 1999. - Т. 35. - № 6. - С. 689-700.

2. T.V. Brantseva, A.V. Antonov, Yu.A. Gorbatkina, M.L. Kerber "Behaviour of polymer-fiber interface under various loading rates" // Proceedings of the XII International Conference on Composite Materials. - Paris. - 5-9 July 1999. - Paper 426 (CD).
3. Зеленский Э.С., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Иванова-Мумжиева В.Г., Антонов А.В., Бранцева Т.В. "Модифицирование полимерных матриц для высокопрочных высокомодульных армированных пластиков" // Полимеры-2000: Сб. статей, посвященных 40-летию отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова. - С. 333-347.
4. Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. "Изучение межфазного взаимодействия в системе полиамид-арамидные волокна" // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2000. - Т. 43, вып. 1. - С. 105-108.
5. Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. "Адгезия эпоксиполисульфоновых смесей к волокнам" // Механика композитных материалов. - 2001. - Т. 37, № 1. - С. 3-12.
6. T.V. Brantseva, A.V. Antonov, Yu.A. Gorbatkina, V. Dutschk, E. Maeder, M.L. Kerber "Properties of model adhesive systems and composites based on epoxy resin-polysulfone blends" // Proceedings of the 10th European Conference on Composite Materials. - Brugge, Belgium. - 3-7 June 2002. - Paper 292 (CD).
7. Д.В. Калаев, Т.В.Бранцева, Ю.А. Горбаткина, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова "Адгезия биполимерных матриц к волокнам" // ВМС Серия А. - 2003. - Т. 45, № 5. - С. 779-784.
8. А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, А.Е. Бухтеев, А.В. Шапагин, Г.Х. Кудрякова, Т.В. Бранцева, Ю.А. Горбаткина, М.Л. Кербер "Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон - отверждающиеся эпоксидные олигомеры" // ВМС Серия А. - 2003. - Т. 45, № 7. - С. 1148-1159.
9. Т.В. Бранцева, О.В.Лебедева, Ю.А. Горбаткина "О природе синергетического эффекта при адгезии эпоксиполисульфоновых смесей к волокнам" // Полимеры 2003. Сборник статей сотрудников отдела полимеров и композиционных материалов Института химической физики им.Н.Н.Семенова РАН. - 2003, С.42-47.

